重熔工艺对 K452 合金高温拉伸性能的影响

杨金侠[1] 徐福涛[1] 周动林[2] 孙 元[1] 侯星宇[1] 崔传勇[1]

1 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

2 哈尔滨东安发动机集团有限公司 哈尔滨 150066

摘 要 采用不同重熔工艺制备 K452 合金试样， 测试试样在 900 ℃下的拉伸性能。结果表明：当浇注温度为 1430 ℃时， 试样的抗拉强度从 410 MPa 变化到 510 MPa，延伸率从 3.5% 变化到 22.0%，实验数据较分散；试样中 O 和 N 平均含量较高，尤其 N 含量达 0.0028%之多；断口上存在大量疏松。当浇注温度提高到 1500 ℃时，拉伸性能得到提高，试样中 O 和 N 的平均含量有所降低，断口上疏松减小。当合金经过 1590 ℃保温 5 min 的高温净化处理，浇注温度仍为 1500 ℃时，试样的拉伸性能大幅度提高，O 和 N 的平均含量明显降低，断口上没有观察到疏松，实验数据具有较好的一致性。

关键词 高温合金，拉伸性能，疏松

中图法分类号 TG146 **文章编号** 0412-1961(2017)00−0000−00

Effects of Re-Melting Processes on the Tensile Properties of K452 Alloy at High Temperature

YANG Jinxia [1], XU Futao [1], ZHOU Donglin [2], SUN Yuan [1], HOU Xingyu [1], CUI Chuanyong [1]

1 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2 Harbin Dongan Engine Group Corporation LTD, Harbin 150066, China

Correspondent: YANG Jinxia, associate professor, Tel: (024)23971787, e-mail: jxyang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11332010)

Manuscript received 2016-07-05，in revised form 2017-01-05

ABSTRACT K452 alloy is a nickel-based cast superalloy having the good tensile properties at high temperature and excellent corrosion resistance. It has been applied as a blade material of engines when environmental temperature is not above 950 ℃. It is found that the tensile properties of the alloy have become more scattered and unstable although its chemical compositions are not changed. Hence, the tensile properties of the alloy were studied in order to increase its stability at high temperature and improve its applied properties. Tensile specimens were prepared using the different re-melting processes. Tensile tests were done at 900 ℃. When the pouring temperature was 1430 ℃, tensile properties were not only lower than expected, but also had great degree of dispersion, *i.e.*, the vales of ultimate strengths changed in the range of 410 and 510 MPa, and the elongations changed in the range of 3.5% and 22%, the average contents of O and N were the highest among three tested conditions. The highest N content was 0.0028%. And the shrinkage area was higher than those in other two re-melting processes. When the pouring temperature was 1500 ℃, the tensile properties were improved, and their changing scopes became small, the average contents of O and N decreased, the shrinkage area decreased. When

资助项目 国家自然科学基金项目 No.11332010

收稿日期 2016-07-05，**定稿日期** 2017-01-05

作者简介女，1970 年生，副研究员，博士

通讯作者 杨金侠，jxyang@imr.ac.cn，主要从事高温合金的研究工作

DOI 10.11900、0412.1961.2016.00286

the refining temperature was 1590 ℃ and the holding time was 5 min, both average contents of O and N were decreased greatly, the shrinkage was not seen in the fracture surfaces. And the tensile properties were improved. Furthermore, their changing scopes were very small.

KEY WORDS superalloy, tensile property, shrinkage

K452 是一种镍基沉淀硬化型等轴晶铸造高温合金，使用温度在 950 ℃以下。合金中加入一些高熔点金属元素 W、Mo、Nb 等进行充分的固溶强化和沉淀强化，并添加 B 和 Zr 等微量元素进行晶界强化，可使该合金具有良好的高温强度和耐腐蚀性能[1,2]。标准热处理态的 K452 合金由γ基体、γ′相、γ′/γ共晶、*MC* 和 $M_{23}C_6$ 碳化物等组成[3]。由于合金中 Cr 的名义含量高达 22%，容易形成σ 相，同时 Al+Ti+Nb 含量较低，γ′相含量低于 50%，工艺控制不当可能导致力学性能下降[2]。

与其它镍基沉淀硬化型铸造高温合金类似，K452 合金中主要是γ和γ′双相组织。这类合金的高温拉伸行为受γ′相的影响较大。Pope 和 Ezz[4]认为γ′相强化的镍基高温合金的屈服强度从室温到 800 ℃不随温度发生变化，超过 800 ℃后急剧下降。Sieborger 等[5]发现，在高温下，由于γ′相的部分溶解导致弹性模量 *E* 和剪切模量 *G* 急剧下降。Copley 和 Kear[6]提出，Mar-M200 单晶的屈服行为不仅与温度有关，还与应力轴方向有关。Bettge 等[7]认为，应变速率对 IN738LC 合金屈服行为的影响归因于变形机制的变化。高应变速率时，变形机制为层错切割γ′相，导致了高的屈服强度；低应变速率时表现为位错绕过γ′相机制，导致了屈服强度的大幅度降低。此外，他们还认为晶界碳化物在断裂过程中起着很重要的作用，但对中温脆性影响不大。储昭贶[8]指出，在 DZ951 合金断裂过程中，滑移面减聚(滑移面减少，并且两个滑移面发生聚合)是导致中温脆性的主要原因。何立子等[9]发现，M963 合金的高温区的塑性低谷归因于γ′相的粗化。Milligan 和 Antolovich[10]指出，高温合金 PWA1480 在低温屈服时的变形表现为{111}面上的 a/2<110>位错对切割γ′相，高温下表现为单一的 a/2<110>位错绕过γ′相，中温区表现为位错切割到绕过的过渡状态。Wang 等[11]指出，K452 合金在 900 ℃下长期时效过程中 *MC* 碳化物发生分解，产生 $M_{23}C_6$ 碳化物，析出σ 相，但由于数量少，对拉伸性能影响不大。Qin 等[12~14]认为，K452 合金在 900 ℃下长期时效过程中，碳化物和γ′的演变对高温拉伸变形行为有不利影响。这些研究成果对促进 K452 合金及类似高温合金的广泛应用具有重要的工程意义和理论指导作用，但是对 K452 合金性能的稳定性缺少关注。

随着航空工业的发展，对飞机发动机热端部件提出了更高的要求。最近 10 年来，随着新技术新工艺不断涌现，提高和改善 K452 合金的应用水平成为可能。作者[15,16]前期研究了不同精炼工艺下 IN792 合金中气体元素 O、N 和 S 含量的变化对合金的室温拉伸性能的影响，发现随着合金中 O 和 N 含量增加，疏松容易形成；提高精炼温度和延长精炼时间，使 O、N 和 S 含量降低，疏松形成倾向减轻，有利于提高合金的抗拉强度和屈服强度。还研究了熔体处理对 DZ40M 返回合金力学性能的影响，指出熔体处理将返回料中的 N 含量由 0.0078%降到 0.0024%，使显微疏松面积减少，提高了合金的强度和延伸率。牛建平等[17~19]认为，对 W-Ni-Cr 基合金进行纯净化处理，可使 O、N 和 S 的含量降低到 0.001%以下。

本工作主要研究不同重熔工艺下 O 和 N 与疏松的关联性及疏松对 900 ℃拉伸性能的稳定性和分散度影响，旨在提升 K452 合金的应用水平和使用可靠性。

1 实验方法

采用 VIM70III-MC 真空感应炉熔炼 K452 母合金锭，每炉取粉 30 g；采用化学分析法检测化学成分，实测值(质量分数，%)为：C 0.12，Cr 20.9，Co 11.1，W 3.59，Mo 0.62，Nb 0.27，Al 2.48，Ti 3.64，B 0.015，Zr 0.040，O 0.0019，N 0.0017，Ni 余量。采用 ZG0.01 真空感应炉重熔 K452 母合金锭，浇注成拉伸试棒。合金完全熔化温度在 1349 ℃[1]。同时，合金中高熔点元素含量较高，容易偏析，因此重熔后的浇注温度需要比合金熔化温度高。依据文献[1,2]，选取 1430(过热度 81℃)和 1500 ℃(过热度 151 ℃)，具体工艺参数见表 1。为了更好地脱出气体元素，提高合金熔体的均匀化程度和流动性，工艺 No.3 采用了在 1590 ℃静置 5 min 的高温净化处理工艺。对重熔的真空度进行控制，当炉内真空度值达到 0.01 Pa 以下时开始熔化，直至合金液凝固成一层固体外壳，炉内真空度都保持在此值以下。用 TC-436 氧氮测定仪测定母合金锭和拉断试棒中气体元素 O 和 N 的含量。按 GB/T4338-2006 标准加工成高温拉伸试样。在 SANS-CMT5205 型

电子万能试验机上进行高温拉伸实验，试样加热到 900 ℃保温 15 min，温差±3 ℃，环境温度 22 ℃。金相显微组织观察和拉伸断口分析分别在 MF-3 型光学显微镜(OM)和配有能谱分析仪(EDS)的 Cambridge-S360 型扫描电子显微镜(SEM)上进行。

表 1 重熔工艺参数

Table 1 Parameters of re-melting processes

Process No.	T_1 / ℃	τ / min	T_2 / ℃
1	1500	3	1430
2	1500	3	1500
3	1590	5	1500

Note：T_1—refining temperature，T_2—pouring temperature，τ —refining time

2 实验结果与讨论

K452 合金在 900 ℃下的抗拉强度≥451 MPa，延伸率≥8%[1]。表 2 是采用重熔工艺 No. 1 浇注的 10 支试样中 O 和 N 含量及其拉伸性能，实验的温度范围在 898~903 ℃，平均值为 900. 04 ℃，温度误差在标准要求之内。抗拉强度从 410MPa 波动到 510 MPa，平均值为 471. 5 MPa，有 2 支不满足技术要求。延伸率的变化范围比较大，从 3. 5%到 22. 0%，平均值为 11. 04%，有 5 支达不到标准要求。

表 2 重熔工艺 No. 1 浇注的 K452 合金中 O 和 N 含量及拉伸性能

Table 2 Contents of O, N and tensile properties of K452 alloy using re-melting process No.1

Sample No.	w_O / %	w_N / %	T / ℃	R_m / MPa	A / %
1	-	-	901	455	4.0
2	0.0019	0.0028	898	410	Brittle fracture
3	0.0015	0.0018	903	485	4.0
4	-	-	900	495	12.0
5	0.0017	0.0015	902	455	3.5
6	-	-	899	450	19.0
7	0.0011	0.0013	903	510	20.0
8	0.0010	0.0009	899	495	22.0
9	-	-	900	480	8.4
10	-	-	898	490	6.5
Average	0.00141	0.00171	900.4	471.5	11.04
Changed scope	0.0010~0.0019	0.0009~0.0028	898~903	410~510	3.5~22.0

Note: w_O—mass fraction of O, w_N—mass fraction of N, T—testing temperature，R_m—ultimate tensile strength，A—elongation

图 1 是重熔工艺 No. 1 浇注的试样 No. 5 的断口形貌。图 1a 显示从断口的心部到边缘存在多处孔洞聚集区。将孔洞区放大，发现孔洞表面光滑，形似拉长气孔，呈铸造特征和钟乳石形貌，这些空洞应为疏松(图 1b)。图 1c 显示，断口上的疏松随机分布，试样沿疏松区断裂。这种疏松带有明显气孔形貌特征，推测其产生与气孔有关。3 种工艺浇注的试样采用同炉母合金，O 含量 0.0019%， N 含量 0.0017%。采用工艺 No. 1 浇注的试样中 O 和 N 平均含量仍然较高，分别为 0.00141%和 0.00171%(表 2)，可见试样中气体平均含量基本没有下降。而且同批试样中气体元素含量明显不同。疏松较严重的试样 Nos. 2、3 和 5 中气体含量较高，其中试样 No. 2 中最高，O 含量达 0.0019%，N 含量达 0.0028%。可见，疏松的形成与 O 和 N 含量高低有关。袁超等[20]认为，钴基合金 K640S 返回料中 N 含量升高会导致 K640S 合金枝晶组织粗大，疏松增多，力学性能下降。在树枝晶生长过程中，各晶枝间相互穿插生长使其中的液体被封闭阻隔，当合金冷却收缩得不到液体补充时，就形成了微小的分散孔洞，称为疏松[21]。一般情况下，疏松主要集中在试样的最后凝固部位[15]。与此不同的是，工艺 No. 1 浇注的试样断口上的疏松并不是集中在试样的心部，而是随机分布(图 1)。工艺 No. 1 的浇注温度较低，精炼时间较短，导致合金液黏度较大，流动性下降，因此，O_2 和 N_2 溢出缓慢，容易聚合成气泡。如果气泡在合金液形成固态外壳之前，来不及逸出，就会滞留在合金中。当浇注温度较低时，合金液同时开始凝固，凝固速率较快，使补缩通道受阻，疏松容易形成。更为重要的是，气泡会干扰合金液的流动，影响热流的传输速率和方向，这些气体将合金液某区域随机分割成微观小熔池，使补缩更加困难，促进疏松形成。此外，气体的最后滞留位置没有规律性，即使是同一炉的试样，气体含量差别也会很大，如试样 No. 7 的气体含量较低，拉伸性能较好。图 2 是该试样的断口形貌。在其上没有观察到疏松，推测与 O 和 N 含量较低有关。可见，气体含量不同是表 2 中实验数据分散度大的根本原因。

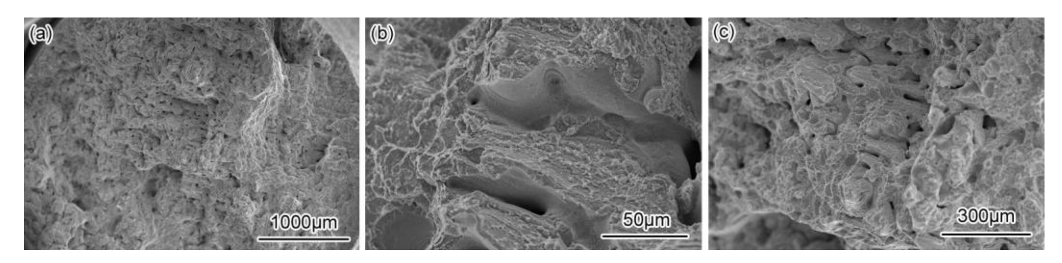


图 1 重熔工艺 No. 1 浇注的试样 No. 5 的断口形貌

Fig.1 Fractographs of specimen No.5 using process No. 1

(a) total morphology (b) single pore (c) shrinkage in fractured field

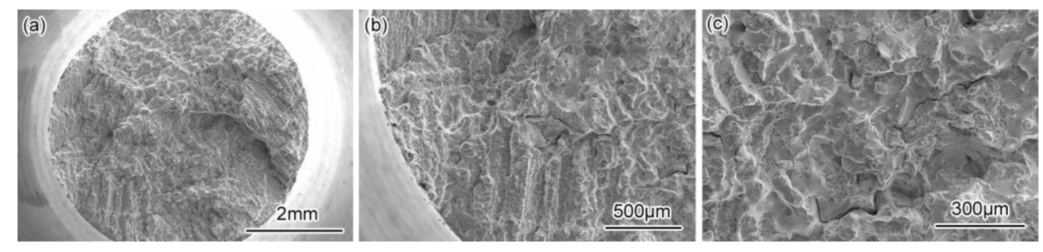


图 2 重熔工艺 No. 1 浇注的试样 No. 7 的断口形貌

Fig.2 Fractographs of specimen No. 7 using process No. 1

(a) whole fracture morphology (b) outer area (c) inner area

表 3 是采用重熔工艺 No. 2 浇注的 6 支试样在同样温度条件下试样中 O 和 N 含量及其拉伸性能，抗拉强度从 470 MPa 波动到 530 MPa，平均值为 495 MPa，延伸率的变化范围为 10%~20%，平均值为 15.61%。与表 2 相比拉伸性能有所提高，实验数据分散度变小。工艺 No. 2 将浇注温度提高 70 ℃,合金中组成相的成分、分布、形貌、成分偏析程度、晶粒的状态和尺寸因浇注温度的提高会发生改变，这些变化导致合金性能的显著变化[22]。

图 3 是重熔工艺 No. 2 浇注的试样 No. 1 的断口形貌。在断口上没有看到严重的疏松区，试样基本沿着晶界和枝晶间区开裂。该工艺将浇注温度提高到 1500 ℃，不仅有利于大量气泡逸出，而且合金趋向于顺

序凝固，有利于合金补缩和气体溢出。O 平均含量为 0.0010%，最高的只有 0.0012%，最低的仅为 0.0007%；N 平均含量为 0.00091%，最高的只有 0.0013%，最低的仅为 0.0006%。可见，气体含量有所降低，疏松明显减轻，试样的拉伸强度和塑性有所提高。减小疏松相当于增加了合金的有效承载面积，使拉伸强度升高；减小疏松还增加了合金组织结构的连续性和致密性，使延伸率得到提高。

表 3 重熔工艺 No.2 浇注的 K452 合金中 O 和 N 含量及拉伸性能

Table 3 Contents of O, N and tensile properties of K452 alloy using re-melting process No.2

Sample No.	w_O / %	w_N / %	T / ℃	R_m / MPa	A / %
1	0.0011	0.0009	900	490	10.0
2	0.0007	0.0009	897	470	20.0
3	0.0011	0.0006	903	490	17.6
4	0.0009	0.0009	902	530	16.5
5	0.0012	0.0013	899	505	12.0
6	0.0010	0.0009	903	495	17.6
Average	0.0010	0.00091	900.7	495	15.61
Changed scope	0.0007~0.0012	0.0006~0.00013	897~903	470~530	10.0~20.0

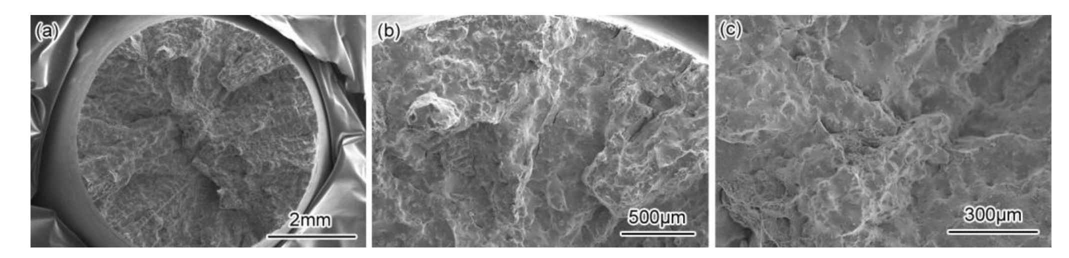


图 3 重熔工艺 No. 2 浇注的 No. 1 试样断口形貌

Fig.3 Fractographs of specimen No.1 using process No.2

(a) whole fracture morphology (b) outer area (c) inner area

表 4 是采用工艺 No. 3 浇注 6 支试样中 O 和 N 含量及其拉伸性能，抗拉强度从 490 MPa 波动到 530 MPa，平均值为 501.6 MPa，延伸率的变化范围为 18%~24%，平均值为 21.67%，实验数据具有较好的一致性。

图 4 是重熔工艺 No. 3 浇注的试样 No. 4 的断口形貌。在断口上没有观察到孔洞与疏松区域，试样沿枝晶间区断裂。与工艺 No. 2 相比，重熔工艺 No. 3 将精炼温度提高到 1590 ℃，精炼时间延长到 5 min，这种处理不仅使 O 和 N 更有效脱出，而且使合金成分和组织更加均匀，减轻了偏析，抑制冶金缺陷的产生，净化了合金组织。而且合金液黏度减小，流动性提高，有利于气体脱出和合金补缩。

表 4 重熔工艺 No. 3 浇注的 K452 合金中 O 和 N 含量及拉伸性能

Table 4 Contents of O, N and tensile properties of K452 alloy using re-melting process No.3

Sample No	w_O / %	w_N / %	T / ℃	R_m / MPa	A / %
1	0.0007	0.0006	902	500	23.0
2	0.0005	0.0006	899	530	23.5
3	0.0005	0.0004	903	500	24.0
4	0.0008	0.0006	901	490	23.0
5	0.0009	0.0004	902	490	18.0
6	0.0005	0.0006	900	500	19.5
Average	0.00065	0.0005	901.3	501.6	21.67
Changed scope	0.0005~0.0009	0.0004~0.0006	899~903	490~530	18~24

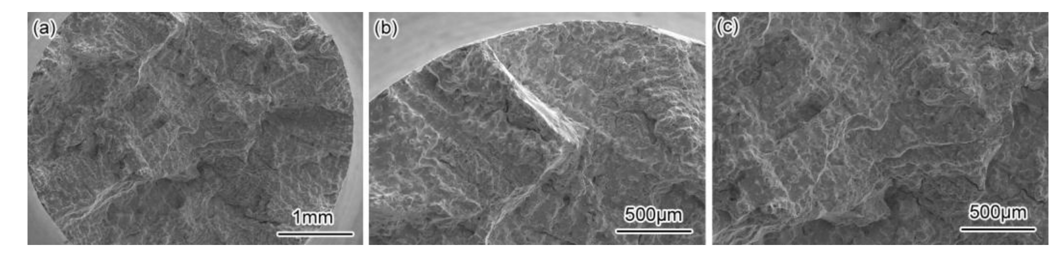


图 4 重熔工艺 No. 3 浇注的试样 No. 4 的断口形貌

Fig.4 Fractographs of specimen No.4 using process No.3

(a) whole fracture morphology (b) outer area (c) inner area

3 结论

（1）采用重熔工艺 No. 1 浇注试样时，合金的拉伸性能较低，实验数据的分散程度比较大，在断口上存在大量的疏松，且随机分布。

（2）采用重熔工艺 No. 2 浇注试样时，合金的拉伸性能有所提高，实验数据的分散程度减小，拉断试样中 O 和 N 含量降低，疏松随之减轻。

（3）采用重熔工艺 No. 3 浇注试样时，合金的拉伸性能显著提高，数据一致性变好，拉断试样中 O 和 N 含量明显降低，在断口上没有观察到疏松。

参考文献

[1] Guo J L, Yuan C. China Superalloys Handbook [M]. Beijing: China Standard Press, 2012: 222

(郭建亭，袁 超. 中国高温合金手册第一版 [M]. 北京：中国标准出版社, 2012: 222)

[2] Guo J L. Materials Science and Engineering for Superalloys [M]. Beijing: Science Press, 2010: 328

(郭建亭. 高温合金材料学 [M]. 北京：科学出版社，2010: 328)

[3] Qin X Z. Microstructure and property stability of cast Ni-base superalloys K452 and K446 during long-term thermal exposure [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2008

(秦学智. 铸造高温合金K452和K446在长期时效期间的组织和性能的演变 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所，2008)

[4] Pope D P, Ezz S S. Mechanical properties of Ni_3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ′ [J]. Int. Met. Rev., 1984, 29: 136

[5] Sieborger D, Knake H, Glatzel U. Temperature dependence of the elastic moduli of the nickel-base superalloy CMSX-4 and its isolated phases [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A298: 26

[6] Copley S M, Kear B H. A dynamic theory of coherent precipitation hardening with application to nickel-base superalloys [J]. Trans. AIME, 1967, 239: 984

[7] Bettge D, Osterle W, Ziebs J. Temperature dependence of yield strength and elongation of the nickel-base superalloy IN738LC and the corresponding microstructural evolution [J]. Z. Metallkd, 1995, 86: 190

[8] Chu Z K. Investigation of mechanical property and deformation mechanism of DZ951 alloy [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2008

(储昭贶. DZ951合金力学性能及变形机制的研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2008)

[9] He L Z, Zheng Q, Sun X F, et al. Low ductility at intermediate temperature of Ni-base superalloy M963 [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A380: 340

[10] Milligan W W, Antolovich S D. Yielding and deformation behavior of the single crystal superalloy PWA1480 [J]. Metall. Trans., 1987, 18A: 85

[11] Wang J, Zhou L Z, Sheng L Y, et al. The microstructure evolution and its effect on the mechanical properties of a hot-corrosion resistant Ni-based superalloy during long-term thermal exposure [J]. Mater. Des., 2012, 39: 55

[12] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, et al. Precipitation and thermal instability of $M_{23}C_6$ carbide in cast Ni-base superalloy K452 [J]. Mater. Lett., 2008, 62: 258

[13] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, et al. Decomposition of primary *M*C carbide and its effects on the fracture behaviors of a cast Ni-base superalloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2008, A485: 74

[14] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, et al. Thermal stability of primary carbides and carbonitrides in K452 and K446 alloys [J]. Mater. Lett., 2008, 62: 2275

[15] Yang J X, Zheng Q, Ji M Q, et al. Effects of refining processes on metallurgical defects and room temperature tensile properties of superalloy IN792 [J]. Rare Metall. Mater. Eng., 2012, 41: 692

(杨金侠，郑 启，纪曼青等. 精炼工艺对IN792合金冶金缺陷和拉伸性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，

2012, 41: 692

[16] Yang J X, Zheng Q, Sang Z R，et al. Effects of melting treatments on the mechanical properties of reverted DZ40M alloy [J]. Acta Metall. Sin., 2010, 46: 1511

(杨金侠，郑 启，桑志茹等. 熔体处理对DZ40M返回合金力学性能影响 [J]. 金属学报, 2010, 46: 1511)

[17] Niu J P. Investigation on super refining Ni-based superalloy by vaccum induction melting [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2002

(牛建平. 镍基高温合金超纯净真空感应熔炼工艺的研究 [D], 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2002)

[18] Niu J P, Yang K N, Jin T, et al. Desulphuriztion during VIM refining Ni-base superalloy [J]. Acta Metall. Sin., 2001, 37: 499

(牛建平，杨克努，金 涛等. Ni基高温合金的真空感应熔炼脱硫 [J]. 金属学报, 2001, 37: 499)

[19] Niu J P, Yang K N, Jin T, et al. Denitrogenation during VIM refining Ni-base superalloy [J]. Acta Metall. Sin., 2001, 37: 943

(牛建平，杨克努，金 涛等. 真空感应熔炼超纯净镍基高温合金脱氮的研究 [J]. 金属学报, 2001, 37: 943)

[20] Yuan C, Guo J T, Wang T L. Effect of revert proportion on microstructure and property of a cast Cobalt-base superalloy K640S [J]. Acta Metall. Sin., 2000, 36: 961

(袁 超, 郭建亭, 王铁利. 返回料添加比例对铸造钴基高温合金K640S组织与性能的影响 [J]. 金属学报, 2000, 36: 961)

[21] Li C. Metallurgy Mechanism [M]. Harbin Institute of Technology Press, 1996: 196

(李 超. 金属学原理. 哈尔滨工业大学出版社, 1996: 196)

[22] Yang J X, Sun Y, Jin T, et al. Microstructure and mechanical properties of Ni-based superalloy with refined grain [J]. Acta Metall. Sin., 2014, 50: 839

(杨金侠, 孙 元, 金 涛等. 一种细晶铸造镍基高温合金的组织与力学性能 [J]. 金属学报, 2014, 50: 839)